

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-323246

(43) 公開日 平成4年(1992)11月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 45/00	L K B	7242-4 J		
C 0 8 K 5/03		7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-94037

(22) 出願日 平成3年(1991)4月24日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 田中 栄司

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 郁

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インデン重合体組成物

(57) 【要約】

【目的】 インデン重合体の特性を保持した成形可能なインデン重合体組成物を得る。

【構成】 インデン重合体に特定の可塑剤を特定量配合することによって成形性の向上したインデン重合体組成物。

【効果】 透明性、耐熱性、低吸湿性、接着性に優れ、かつ複屈折が小さく、成形性に優れたインデン重合体組成物が得られる。そのためインデン重合体が光学材料として広く使用できるようになった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インデン重合体60～95重量%、可塑剤5～40重量%よりなるインデン重合体組成物において、該可塑剤が、300℃以上の沸点であり、溶解度パラメーターが7.5～9.8[cal/cm³]^{1/2}であり、流動点が30℃以下の芳香族系化合物であることを特徴とするインデン重合体組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の芳香族系化合物が構成元素として、炭素及び水素のみからなる芳香族炭化水素であることを特徴とするインデン重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性、耐熱性、低吸湿性、金属等との接着性に優れ、かつ複屈折が小さいインデン重合体組成物に関する。該重合体組成物は上記特性により、様々な分野の成形材料として利用でき、特にレンズ、光ディスク基板等の光学材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】インデンの重合は従来よりカチオン重合による方法、あるいはバナジウム触媒等を用いた配位重合による方法（特開平1-167314号）が知られている。しかし上記の様に製造方法のみが知られているだけで、光学特性が良いにもかかわらず実際の工業用成形材料として使用されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】インデン重合体のガラス転移点は200℃以上と高いが、成形材料として利用する場合には、非常に脆く、射出成形等の一般的な、成形が不可能であった。このためインデン重合体は種々の特性を持つ重合体にかかわらず工業的に利用されていない。そこで成形可能なインデン重合体を得ることが望まれていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、インデン重合体を持つ高耐熱性、透明性、低吸水性を維持した成形可能なインデン重合体を得るべく、鋭意検討した結果、インデン重合体に特定の芳香族系化合物を配合することにより、射出成形可能なインデン重合体組成物が得られることを見出し、なおかつその成形品の複屈折が小さいことを見出し、本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明の目的は透明性、耐熱性、低吸湿性、金属等との接着性に優れ、かつ複屈折が小さいインデン重合体組成物を提供することにある。そして、その要旨はインデン重合体60～95重量%、可塑剤5～40重量%よりなるインデン重合体組成物において、該可塑剤が、300℃以上の沸点、溶解度パラメーターが7.5～9.8[cal/cm³]^{1/2}及び流動点が30℃以下である芳香族系化合物であることを特徴とするインデン重合体組成物に存する。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるインデン重合体は従来公知の種々の方法により製造することができる。例えば、三フッ化ホウ素や四塩化スズなどを用いるカチオン重合の他、チーグラー触媒を用いる配位重合も用いてもよい。

【0007】本発明のインデン重合体とは、インデン単独重合体あるいは α -オレフィン重合体等との共重合体、あるいはそれらの重合体を主体とする混合物を含む。上記共重合体に使用される α -オレフィン重合体としては、通常低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の単独重合体、それらの共重合体等が挙げられる。

【0008】 α -オレフィン重合体との共重合体、あるいは混合物の場合の α -オレフィン重合体の含有量はインデン単独重合体の特性を損なわない範囲であることが好ましく、通常30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。インデン重合体原料としてはインデン及び、インデン環に炭素数が1～6の炭化水素基が1～7個結合したもの及びこれらの混合物も使用できる。これらモノマーとしては具体的には1-メチルインデン、2-メチルインデン、3-メチルインデン、4, 5, 6, 7-テトラメチルインデンなどが挙げられる。

【0009】カチオン重合に用いられる触媒としては、三フッ化ホウ素、ハロゲン化アルミニウム、四塩化スズ、四塩化チタン或いはこれらのルイス酸と電子供与体の付加物として三フッ化ホウ素、ジエチルエーテル錯体、四塩化スズ、トリクロル酢酸錯体などが用いられる。重合反応に用いる溶媒は、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素、或いはベンゼン等の芳香族炭化水素が用いられる。

【0010】重合温度は-100℃～50℃の温度であり、通常のカチオン重合処方に従い、製造される。得られた重合体は、アルコール、或いは塩酸を含むアルコール等で洗浄し触媒を除去する。又、チーグラー触媒を用いた配位重合による方法としては、例えば、バナジウム含有触媒による方法が挙げられる。バナジウム成分として一般式VO(OR)₃・X₃またはV(OR)₃・X₃（X：ハロゲン、Rは炭素数1～22の炭化水素基、p, q: 0～3、p+q: 2～3、r, s: 0～4、r+s: 3～4）であらわされる化合物を使用することができる。

【0011】より具体的にはVOCl₃・VO(O-C₂H₅)Cl₂・VO(O-iso-C₄H₉)Cl₂・VO(O-n-C₄H₉)Cl₂・VO(O-C₂H₅)₃・VOBr₃・VCl₄・VOCl₃・VO(O-n-C₄H₉)₃などを例示することができる。ハロゲン化有機アルミニウム化合物触媒成分としては、一般式AlX_nR_{3-n}（X：ハロゲン、R：炭素数1～12の炭化水素基、n: 1～2）であらわされる化合物

が使用できる。

【0012】具体的には $Al(C_2H_5)_3$, Cl , $Al(C_2H_5)_2Br$, $Al(C_4H_9)_2Cl$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al_2(C_4H_9)_3Cl_3$, $Al_2(C_2H_5)_3Br_3$, $Al(C_2H_5)Cl_2$, $Al(C_4H_9)Cl_2$, $Al(C_4H_9)Br$ などを例示できる。これら2成分を用いてインデンを重合するにあたり、2成分の使用量比は Al/V モル比で1以上、好ましくは3~100で使用できる。

【0013】インデンの重合はインデンをモノマー兼溶媒として使用することも可能であり、また不活性溶媒を使用することも可能である。この不活性溶媒としては炭素数4~20の炭化水素が用いられ、具体的にはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを使用できる。

【0014】重合条件は特に限定されないが、重合温度としては-50~200℃、好ましくは-20~130℃で行われる。以上の様にして得られるインデン重合体は本質的に非晶性の高透明重合体である。また、インデン重合体の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で5万~40万の範囲が好ましい。分子量が上限以上の場合には複屈折が大きく、下限以下では成形性に問題がある。

【0015】インデン重合体に添加する可塑剤としては、沸点が300℃以上、溶解度パラメーターが7.5~9.8[cal/cm³]^{1/2}であり、流動点が30℃以下である芳香族系化合物であることが重要である。なおフタル酸ジノキシル、フタル酸ジノリル等の極性基を持つ可塑剤も本発明において有効であるが、インデン重合体の低吸水性が損なわれるため、低吸水性が要求される用途のためには、構成元素として炭素及び水素のみからなる芳香族炭化水素がより好ましい。

【0016】具体的には長鎖アルキルベンゼン、長鎖アルキルナフタレン、液状スチレンオリゴマー、液状核置換スチレンオリゴマー等が挙げられる。沸点が300℃未満では、成形時に飛散が発生するため好ましくない。また溶解度パラメーターが上記範囲外ではインデン重合体との相溶性が不良となり、成形性と透明性に問題が生じる。

【0017】流動点が30℃以上では混合が十分でないため可塑化効果が不十分となり好ましくない。上記可塑剤をインデン重合体に全体の5~40重量%、好しくは15~30重量%となるように添加する。得られた組成物のガラス転移温度は100~160℃、好ましくは120~160℃である。

【0018】上述の混合に関しては特に制限されるものではないが、例えば、インデン重合体の粉末に可塑剤の液状物を混合後、あるいは、両者の溶液混合物より共析出乾燥後、押出機、ブラベンダープラストグラフ、パンバリーミキサー等の混練機により溶融混練する方法等が挙げられる。本発明においては、以上の様にして得られ

た樹脂に通常は熱安定剤を配合し成形を行う。熱安定剤としては、ヒンダードフェノール系熱安定剤、イオウ系熱安定剤、リン系熱安定剤等が挙げられる。ヒンダードフェノール系熱安定剤とリン系熱安定剤の併用が耐熱劣化性の向上という観点から好ましい。

【0019】本発明で採用されるヒンダードフェノール系熱安定剤としては、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタン, 3,9-ビス〔1,1-ジメチル-2-(β-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン, 1,3,5-トリス〔3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-*s*-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン, 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス〔3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が挙げられる。

【0020】また、リン系熱安定剤としては、テトラキス〔2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル〕-4,4'-ビフェニレンホスフォナイト、ビス〔2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル〕ペンタエリスリトールジ-ホスファイト等が挙げられる。これら安定剤の好適な添加量は、各々0.01~1重量%である。

【0021】これらの安定剤と本発明の樹脂組成物との混合方法については特に制限はないが、通常は樹脂と安定剤とをリボンブレンダー、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー等で混合し、その後、パンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機等で溶融混練し、ペレット形状とすることにより混合する。このようにして得られたペレットを用い、250~300℃で射出成形する事により、光学特性、耐熱性、低吸水性、接着性に優れ、複屈折率の小さい成形品を得る事が出来る。また必要に応じて、他の高分子用添加剤を配合することができる。

【0022】

【実施例】次に実施例及び比較例により本発明をより、具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定させるものではない。なお、以下の実施例及び比較例における各種物性は次の方法によって限定したものである。

① 重量平均分子量：ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)により、THFを溶媒としてポリスチレンと同様に測定し、ポリスチレン換算の重量平均分子量を求めた。

【0023】② ガラス転移点(T_g): Du Pont t社製差走査熱量計(DSC)9900型を用いて測定した。

③ 射出成形及び複屈折測定：射出成形は日鋼製0.1oz射出成形機を用いシリンダー温度200~280℃で行い、50mm×5mm×1.5mmの試験片を得た。複屈

折測定は偏光顕微鏡を用い、試験片の端から20mmの位置を測定した。

【0024】④ 飽和吸水率の測定：サンプルを23℃、50%RHで2週間以上放置後、下記の方法で測定した。重合体中の水分測定は三菱化成社製微量水分測定装置（カールフィッシャー電量滴定計）CA-06型と、水分気化装置VA-06型（同上社製）また、電量試薬としてアクアミクロンAS/CS（同上社製）を用いて行った。重合体1～2gを加熱炉で150～250℃に加熱し、200～300ml/分の乾燥N₂ガスで水分を追出し、該水分を電量試薬の入った電解セルに導入して、電量滴定した。

【0025】⑤ 流動点の測定：JIS K 2265によって測定した。

インデン重合体の製造例

窒素置換した500mlフラスコに、インデン40g、ジクロロメタン360mlを入れ、内温を-70℃にし、四塩化スズ4.7g、三塩化酢酸2.8gを入れ、-70℃で100分間反応させた。

【0026】反応液は、その後1.5lのメチルアルコール中に入れ、析出物を濾別し、テトラヒドロフラン、メチルアルコールで再溶解、再析出をし、析出物を濾別後メチルアルコール300mlで洗浄した。収量は39gであった。得られたポリマーのT_gは202℃、分子量は14.5万であった。

実施例1

製造例で得られたポリインデンにアルキルベンゼンオイル（SAS-LH 日本石油（株））を20重量%混合しビス（2,6-ジ-*t*-ブチル-メチルフェニル）ペ*

表 1

可 塑 剤	溶解度/メーター[cal/cm ³] ^{1/2}	沸点下限[℃]	流動点[℃]
アルキルベンゼンオイル	8.2	350	5
フタル酸ジブチル	7.9	384	-10以下
パラフィンオイル	7.4	340	-15

【0031】

【表2】

表 2

	ガラス転移点[℃]	複屈折[nm]	飽和吸水率[%]
実施例1	144	100.1	0.05
実施例2	113	76.1	0.32
比較例1	134	—	0.05
比較例2	202	—	0.05
比較例3	90	360.4	0.05

【0032】

【発明の効果】従来、光学特性に優れているにもかかわらず、成形性の問題からほとんど利用されていなかったインデン重合体であったが、本発明により複屈折に優

*ンタエリスリトールジホスファイト、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼンを各0.2部添加し、23℃でペレット化した。

【0027】得られたペレットを0.1oz射出成形機を用い、シリンダー温度260℃で射出成形し、複屈折率、吸水率を測定した。

実施例2

実施例1でアルキルベンゼンオイルの代わりに、フタル酸ジブチルを用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0028】比較例1

実施例1でアルキルベンゼンオイルの代わりにパラフィンオイルを用いた以外は、実施例1と同様に行った。ペレット成形品は白濁しかつ、組成物はもろく成形時に破碎されたので成形片は得られなかった。

比較例2

実施例1でアルキルベンゼンオイルを添加せずに同様に行ったところ成形時に破碎し、成形片は得られなかった。

【0029】比較例3

実施例1で得られたペレットの代わりにポリスチレンペレット（HH、-200、三菱化成ポリテック（株））を用いた以外は実施例1と同様に行った。用いた可塑性の物性を表1に、実施例、比較例の結果を表2にまとめた。この結果より実施例1の組成物は低吸水率で複屈折も低く、実施例2の組成物は吸水率が高くなることがわかる。

【0030】

【表1】